






Iso-tridecanolalkoxylates in block form as low-foam or antifoaming surfactants

Patent number: JP2000511578T
Publication date: 2000-09-05
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: C11D1/72; B01F17/42
- european:
Application number: JP19980500188T 19970527
Priority number(s): DE19961021843 19960530; WO1997EP02741 19970527

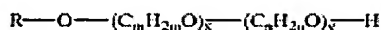
Also published as:

 WO9746311 (A1)
 EP0906150 (A1)
 US6057284 (A1)
 DE19621843 (A1)
 EP0906150 (B1)

Abstract not available for JP2000511578T

Abstract of correspondent: **US6057284**

PCT No. PCT/EP97/02741 Sec. 371 Date Nov. 30, 1998 Sec. 102(e) Date Nov. 30, 1998 PCT Filed May 27, 1997 PCT Pub. No. WO97/46311 PCT Pub. Date Dec. 11, 1997 Isotridecanol block alkoxylates I where R is isotridecyl, m is 2 when n is 3 or 4, or m is 3 or 4 when n is 2, and x and y are independently of each other from 1 to 20, subject to the proviso that x is not less than y when m=2 and n=3 or 4, are useful as low-foam or foam-suppressing surfactants, especially in detergent and cleaner formulations and for chemical-technical applications.



(I)

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-511578

(P2000-511578A)

(43) 公表日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ノート* (参考)

C 1 1 D 1/72

C 1 1 D 1/72

B 0 1 F 17/42

B 0 1 F 17/42

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-500188
(86) (22) 出願日 平成9年5月27日(1997.5.27)
(85) 翻訳文提出日 平成10年11月30日(1998.11.30)
(86) 国際出願番号 PCT/EP97/02741
(87) 国際公開番号 WO97/46311
(87) 国際公開日 平成9年12月11日(1997.12.11)
(31) 優先権主張番号 19621843.8
(32) 優先日 平成8年5月30日(1996.5.30)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), JP, US

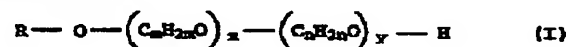
(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(72) 発明者 リヒャルト パウル
ドイツ連邦共和国 D-67112 ムターシュタット ネルケンシュトラッセ 1
(72) 発明者 ヘルムート ギュンベル
ドイツ連邦共和国 D-67814 ダネンフェルス ホールシュトラッセ 1
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低起泡性または抑泡性界面活性剤としてのイソトリデカノールブロックアルコキシレート

(57) 【要約】

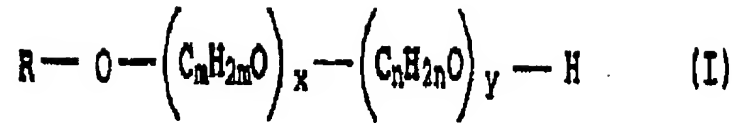
本発明は、式 I



〔式中、Rはイソトリデシル基を表し、mは、nが3または4を表す場合には2であり、またはmは、nが2を表す場合には3または4であり、かつxおよびyは互いに独立して1~20を表す、但し、m=2/n=3または4である場合には、変数xはy以上である〕のイソトリデカノールブロックアルコキシレートの、特に洗淨性製剤およびクリーニング製剤での、ならびに化学工業的適用のための、低起泡性または抑泡性界面活性剤としての使用に関する。

【特許請求の範囲】

1. 一般式 I :



〔式中、

Rは、主として少なくとも3つの枝を有する第一級アルカノールをベースとする

イソトリデシルであり、

mは、nが3または4である場合には2であり、または

mは、nが2である場合には3または4であり、かつxおよびyは、互いに独立して1～20である、

但し、m=2/n=3または4である場合には、xは少なくともy以上である]

のイソトリデカノールブロックアルコキシレート、低起泡性または抑泡性界面活性剤としての使用。

2. イソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、洗浄性製剤およびクリーナー製剤における界面活性剤としての、請求項1記載の使用。

3. イソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、金属加工工業における界面活性剤としての、請求項1記載の使用。

4. イソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、繊維製品の製造および加工における界面活性剤としての、請求項1記載の使用。

5. イソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、皮革、製紙、印刷、電気メッキおよび写真工業における界面活性剤としての、請求項1記載の使用。

6. イソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、水処理における界面活性剤としての、請求項1記載の使用。

7. イソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、作物保護製剤における界面活性剤としての、請求項1記載の使用。

8. 請求項1記載のイソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、プラスチックの製造および加工工業における界面活性剤または乳化剤としての使用。

9. xおよびyが互いに独立して1.5～12であるイソトリデカノールプロ

ックアルコキシレート I の、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の使用。

10. $m=2$ で $n=3$ または 4 である場合、 x および y が、比において $1:1$ ~ $4:1$ であるイソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の使用。

11. $m=3$ または 4 で $n=2$ である場合、 x および y が、比において $1:3$ ~ $3:1$ であるイソトリデカノールブロックアルコキシレート I の、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の使用。

12. 低起泡性または抑泡性界面活性剤含有製剤、特に化学工業的適用のための界面活性剤含有洗浄性製

剤およびクリーナー製剤ならびに界面活性剤含有製剤の製造方法において、前記製剤に界面活性剤として請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の少なくとも 1 種のイソトリデカノールブロックアルコキシレートを含有することを特徴とする、低起泡性または抑泡性界面活性剤含有製剤の製造方法。

13. 通常の成分の他に、界面活性剤として、請求項 1、2、9、10 または 11 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 種のイソトリデカノールブロックアルコキシレートを製剤の総量に対して 0.1 ~ 40 重量% 含有する洗浄性製剤およびクリーナー製剤。

【発明の詳細な説明】

低起泡性または抑泡性界面活性剤としての

イソトリデカノールブロックアルコキシレート

本発明は、低起泡性 (low foam) または抑泡性 (foam-suppressing) 界面活性剤、特に洗浄性製剤およびクリーナー製剤として、かつ化学工業的適用のためのエチレンオキシドブロックおよびプロピレンオキシドまたはブチレンオキシドブロックを有するイソトリデカノールブロックアルコキシレートの使用に関する。更に、本発明は、イソトリデカノールブロックアルコキシレートからなる洗浄性製剤およびクリーナー製剤に関する。

天然または合成由来の長鎖アルコールのアルコキシレートおよびブロックアルコキシレートをベースとする非イオン界面活性剤は、通例の洗浄性製剤およびクリーナー製剤の必須の成分である。同様に、イソトリデカノールブロックアルコキシレートは原理的には公知である。

例えば、ドイツ国特許出願公開第2209559号明細書(1)では、エチレンオキシド2モルおよびプロピレンオキシド4モルとイソトリデカノールとのアダクトを、例えば重合体分散液中での使用ならびに塗料、製紙および食品工業で使用するための起泡制御のた

めの薬剤における成分として記載している。

更に、国際公開第92/14808号パンフレット(2)では、2種類の類似のアルコキシル化長鎖アルコール(この際、それぞれの長鎖アルコールを、まずエチレンオキシドと反応させ、次いでプロピレンオキシドと反応させている)の混合物を、機械的洗浄工程のためのクリーナーおよび機械製品の洗浄のためのすすぎ補助での抑泡性界面活性剤としての使用を推薦している。アルコキシル化の候補として挙げられた長鎖アルコールは、イソトリデカノールを包含する。(2)に開示されたブロックアルコキシレートでは、プロポキシル化度は常にエトキシル化度よりも高い。例えば、(2)の例1では、エチレンオキシド3.5モルおよびプロピレンオキシド5.5モルとC₁₃/C₁₅オキソアルコールとのアダクトを記載している。

同様に、イソトリデカノールブロックアルコキシレート誘導体が、当該分野において公知である。例えば、英国特許出願公開第2196632号明細書(3)では、プロピレンオキシドブロック、エチレンオキシドブロックおよびリン酸エステル末端基を有するイソトリデカノールアルコキシレートを記載している。これらの界面活性剤は、織物製造工業での織物材料の前処理における湿潤剤としての使用のために推薦される。

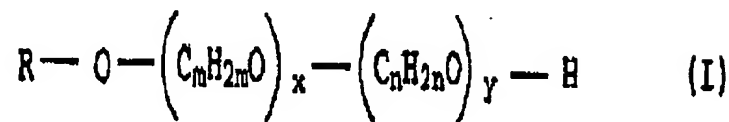
欧州特許出願公開第003183号明細書(4)で

は、プロピレンオキシドブロック、エチレンオキシドブロックおよび親水性末端基、例えばスルフェート、スルホネート、ホスフェートまたはカルボキシレートを有する、就中イソトリデカノールのブロックアルコキシレートを開示している。これらの界面活性剤は、石油の製造で使用される。

しかしながら、洗浄剤およびクリーナーの分野、ならびに化学工業的適用の分野において公知の、長鎖アルコールのアルコキシレートをベースとする界面活性剤は、幾つかの欠点を有している。例えば、特に物理的特性および適用特性、例えば表面張力、湿潤力および泡の挙動は改善の必要がある。また、公知の薬剤は通常、特に水生生物に関しての比較的高い生体毒性の危険度を有している。

本発明の課題は、前記の欠点を有さない、洗浄剤およびクリーナーの分野ならびに化学工業的適用のための界面活性剤を提供することである。

前記課題は、一般式：



[式中、

Rはイソトリデシルであり、

mは、nが3または4である場合には2であり、または

mは、nが2である場合には3または4であり、かつ

xおよびyは、互いに独立して、1～20である、但し、 $m=2/n=3$ または4であれば、xはy以上である]のイソトリデカノールブロックアルコキシレー

トの、低起泡性または抑泡性界面活性剤としての使用により解決されることが判明した。

前記のイソトリデカノール（イソトリデシルアルコール）は、適当な低級オレフィンオリゴマー化し、かつ引き続きオキシ反応（ヒドロホルミル化）することによって製造される合成由来のものである。例えばイソブチレン、1-ブチレン、2-ブチレンまたはその混合物は、触媒を使用して三量化でき、プロピレンは触媒を使用して四量化でき、または2-メチル-1-ペンテンは触媒を使用して二量化することができる。次いで、このようにして得られたC₁₂オレフィンを、例えば適当な触媒上でCOおよびH₂によって同族のC₁₃アルコールに転化する。

イソトリデカノールの主要量は、少なくとも3本、特に4本の枝（アルキル側鎖）を有する第一級C₁₃アルコールからなる。一般に、これらはテトラメチルノナノール、例えば2, 4, 6, 8-テトラメチル-1-ノナノールまたは3, 4, 6, 8-テトラメチル-1-ノナノールである。また、エチルジメチルノナノール、例えば5-エチル-4, 7-ジメチル-1-ノナノールも存在することができる。

しかしながら、以下のアルコール成分は、純粋なイ

ソトリデカノールである必要はなく、また、主成分としてイソトリデカノールからなる分枝鎖状C₁₁～C₁₄アルカノールの同族の混合物が適当である。このような同族の混合物は、前記の低級オレフィンのオリゴマー化および引き続いてのオキシ反応の過程での一定の条件下で形成される。このような混合物の典型的な組成は以下のものである：

分枝鎖状C₁₁アルカノール

（イソウンデカノール） 2～15重量%

分枝鎖状C₁₂アルカノール

（イソドデカノール） 15～35重量%

イソトリデカノール 55～75重量%

分枝鎖状C₁₄アルカノール

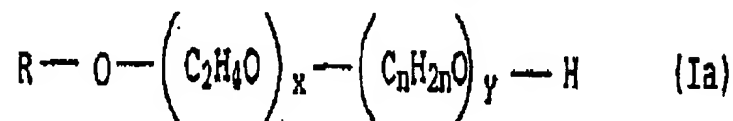
(イソテトラデカノール) 1～10重量%。

本発明で使用されるイソトリデカノールは、相応の直鎖状オレフィン、例えば α -ドデセンと α -テトラデセンの混合物でありかつヒドロホルミル化されている“C₁₃/C₁₅ オキソアルコール”と区別されるべきである。生成するC₁₃ およびC₁₅ アルカノールは、直鎖状または最大1個の側鎖を有する。

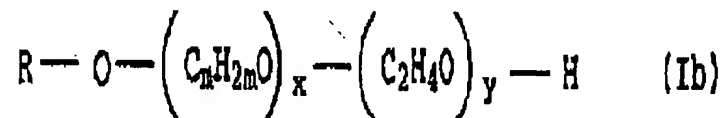
アルキレンオキシド単位は通常、最大の度数を伴うランダム分布で存在するので、一般には平均であるアルコキシ化度xおよびyは、有利には互いに独立して1.5～12である。特殊なアルコキシ化触媒、例えば国際公開第95/04024号パンフレットに

記載されている変性ベントナイトまたはハイドロタルサイトによって、ランダム分布を、狭い分布範囲のアルコキシレートが得られる程度まで狭めることができる。

開示したイソトリデカノールブロックアルコキシレートIは、式Ia:



[式中、n=3または4である]のエチレンオキシド-プロピレンオキシドもしくはエチレンオキシド-ブチレンオキシドアダクト、または式Ib:



[式中、m=3または4である]のプロピレンオキシド-エチレンオキシドもしくはブチレンオキシド-エチレンオキシドアダクトである。mまたはnが3または4と等しいならば、3が有利である(プロピレンオキシドブロック)。

親水性分子部分と疎水性分子部分の間のバランスの決定に役立つxおよびyの比は、アダクトIaにおいては1以上である。有利には、x対yの比は、1:1～4:1の範囲内、特に1.5:1～3:1の範囲内である。

アダクトIbにおけるxおよびyの比は、あまり重要ではなく、かつ一般に1:3～3:1、有利には1

: 1. 5～3:1の範囲内である。

開示したイソトリデカノールブロックアルコキシレートIは、洗浄性製剤およびクリーナー製剤、ならびに化学工業的適用において、例えば工場および家庭での洗浄工程ならびに織物洗浄のため、または食品分野での洗浄工程、例えば飲料ボトルもしくは容器の洗浄のため、または食品加工業もしくは製品洗浄の装置の界面活性剤含有製剤における非イオン界面活性剤において有利に使用される。この場合特に重要であるのは、例えばガラス、セラミック、ペイント、プラスチックまたは金属からなる硬質表面の洗浄である。また、界面活性剤Iは、工業用クリーナーでおよび金属加工工業における洗浄工程で使用される。

また、界面活性剤Iは、種々の他の化学工業的プロセス、例えば一般に金属加工工業のために、例えば以下のものにおいて有利に使用することができる：

冷却滑沢剤、

硬化媒体、

圧媒油エマルジョン、

研磨ペースト、

離型剤、

延伸媒体、

酸洗い媒体、

金属クリーナー、

金属乾燥剤。

この場合特に、界面活性剤Iは、高温安定性が必要な工程で有利に使用することができる。

更に、界面活性剤Iは、繊維製品の製造および加工で使用する事ができる。繊維製品の製造および加工において界面活性剤は非常に広範に使用され、概して、以下の分野にまで及ぶ：

繊維の前処理剤、

レーヨン繊維の製造、

紡糸仕上剤および繊維滑沢剤、

染料助剤、

柔軟剤、

撥水剤、

捺染助剤、

静電防止剤、

ブロック加工および被覆組成物。

更に、界面活性剤Ⅰは、皮革、製紙、印刷、電気メッキおよび写真工業で利用することができる。重要な適用分野は、塗料、顔料および印刷インキである。界面活性剤はこれらの適用において、水性系だけでなく非水性系でも使用される。該界面活性剤は、非水性系では分散剤、沈殿防止剤または流れ調整剤として主に有効である。更に、該界面活性剤は、ハイソリッド系の製造を可能にする。該界面活性剤は、それらがエマルジョン重合もしくは重縮合によって製造された重合体結合剤分散液を安定化するだけでなく、しばしば使

用される有機および無機顔料の分散助剤として役立つ水性系では、より多くの割合を有する。更に、該界面活性剤は、その塗料の付着特性を改善する。

また、界面活性剤Ⅰは、水処理、例えば汚水浄化で利用することができる。

更に、界面活性剤Ⅰは、作物保護製剤として利用することができる。

更に、化合物Ⅰは、プラスチック製造および加工工業での界面活性剤または乳化剤として利用することができる。プラスチック製造および加工工業での主な適用分野は以下のものである：

重合体分散液の製造、

粒状重合体の製造、

フォームプラスチックの製造、

界面活性離型剤の使用、

マイクロカプセルの製造、

充填剤およびプラスチック間の付着性の改善、

特別の効果、例えば発泡性、充填剤の相容性または湿潤力を達成するための重合体分散液に対する添加剤、

非水性系のための乳化剤、

プラスチックの着色、

プラスチックの静電防止仕上げ、

接着剤。

同様に、本発明は、通例の成分の他に、界面活性剤

として少なくとも1種のイソトリデカノールブロックアルコキシレートIを、製剤の全量に対して0.1～40重量%、特に5～30重量%、殊に10～25重量%含有する洗浄性製剤およびクリーナー製剤を提供する。更に、これらの製剤は、別の非イオン界面活性剤、またカチオン、アニオンおよび/または両性界面活性剤を含有してもよい。洗浄剤およびクリーナーの通例の成分は、当業者に公知であり、従ってここに更に言及する必要はない。

開示したイソトリデカノールブロックアルコキシレートIは、大抵、特に無極性の油、例えばエンジンオイル（工業用クリーナーでの適用に重要）、または脂肪油、例えばオリーブ油（手による物品クリーナーでの適用のために重要）に対してかなり低い界面張力を示す。このことは、高い脂肪溶解力と非常に密接に関連しており、表面張力を低下させるのに有効であり、かつ非常に低い臨界ミセル形成濃度を生じる。これらは一般に硬質表面に対して良好な湿潤力を示し、かつ繊維表面上で非常に良好な湿潤力を示す。洗浄の際、これらは一般に、微小の泡を発生し、従ってこれらは繊維洗浄剤、特に粉末洗剤に適當である。洗浄工程が機械的および手動であっても、これらは一般にほとんど泡を発生せず、通常泡の発生を抑え、迅速に泡を崩壊する。

開示したイソトリデカノールブロックアルコキシレ

ートIは、容易に生分解可能であり、実質的に毒性学的に安全であり、特にその水への毒性は類似の商品よりも極めて低い。

実施例

以下のイソトリデカノールブロックアルコキシレートを製造し、その適用特性に関して試験した：

イソトリデシル-0-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-H

(例1~12)

例番号	x	y	曇り点 (cp) [°C]	表面張力 [mN/m]	抑泡性挙動 [rpm]
1	6.0	3.0	46.5	28.3	79
2	6.3	3.1	47.0	29.1	71
3	6.0	4.0	42.0	29.3	72
4	4.0	3.0	38.5	28.9	73
5	4.0	4.0	35.0	29.4	74
6	5.0	4.0	38.5	29.3	72
7	5.0	3.0	42.0	29.0	68
8	9.0	3.0	54.0	28.5	64
9	12.0	3.0	60.5	30.7	33
10	6.0	4.5	40.0	28.9	75
11	9.0	4.5	48.0	28.9	80
12	12.0	4.5	54.0	30.3	65

イソトリデシル-0-(C₃H₆O)_x-(C₂H₄O)_y-H

(例13~19)

例番号	x	y	曇り点 (cp) [°C]	表面張力 [mN/m]	抑泡性挙動 [rpm]
13	4.0	1.7	35.0	28.7	108
14	4.5	1.5	30.5	28.6	107
15	4.5	3.0	45.5	28.5	92
16	4.5	4.5	54.5	28.7	63
17	3.0	1.5	29.0	27.3	106
18	3.0	3.0	45.5	27.8	93
19	3.0	4.5	56.5	27.9	59

曇り点は、ブチルジグリコール中でDIN53917の方法によって決定した

。これは、溶液が曇り、従って2種類の液相の混合物として存在する前の温度の決定を包含する。低い曇り温度は、低い泡立ちの傾向を意味する。

表面張力は、DIN53924によって、プレートまたは水平につるしたリングを液表面から引くのに必要な力 (mN/m) を測定することによって決定した

食器洗浄器での抑泡性挙動は、“エッグテスト(egg test)”によって試験した。このテストでは、家庭用食器洗浄器中の噴霧アームの回転数を計数器によってカウントするために、磁気誘導測定を使用した。特にタンパク質の存在下で生じる泡は、アームの速度を低下させる。従って、推力の低下により、アームの速度は、高撹拌洗浄装置(high-agitation cleaning equipment)中で使用するための界面活性剤の適性の尺度である。抑泡性挙動を試験するために、洗液に卵を1個

添加した。試験時間12分の時点で、1分間での平均回転数を総回転数から計算した。洗浄は室温で開始したが、10分後に洗液の温度は60℃であった。

例1～19で使用したイソトリデシル基は、1-ブチレンおよび2-ブチレンの混合物の三量化と引き続いてのヒドロホルミル化で製造した分枝鎖状C₁₃アルカノールの異性体の混合物を示す。

例1～19の物質は以下の方法で製造した：

例1

オートクレープに、まずイソトリデカノール200g(1.0モルに相当する)と一緒にアルコキシル化触媒として水酸化カリウム0.2gを装入した。エチレンオキシドガス264g(6.0モルに相当する)を連続的に110～120℃で導入した。反応を完了させるために、引き続きバッチを同一の温度で1時間撹拌した。次いで、プロピレンオキシド174g(3.0モルに相当する)を連続的に130～140℃で添加した。その温度で、引き続きバッチを2時間反応させた。例1の物質638gが得られた。例2～12の物質は、同様の方法で製造した。

例13

オートクレープに、まずイソトリデカノール200g(1.0モルに相当する)と一緒にアルコキシル化触媒として水酸化カリウム0.2gを装入した。プロピレンオキシドガス232g(4.0モルに相当する

)を連続的に130～140℃で導入した。反応を完了させるために、引き続きバッチを同一の温度で1時間撹拌した。次いで、エチレンオキシド75g(1.

7モルに相当する)を連続的に110~120℃で添加した。その温度で、引き
続きバッチを2時間反応させた。例13の物質507gが得られた。例14~1
9の物質は、同様の方法で製造した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/02741A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01F17/00 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 641 476 A (SANDOZ) 13 July 1990 see claims 1-15	1,2,4
X	EP 0 019 173 A (BASF) 26 November 1980 see page 5, paragraph 1; claims 1-3	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1997

Date of making of the international search report

15.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02741

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2641476 A	13-07-90	CH 679155 A	31-12-91
		DE 4000061 A	19-07-90
		GB 2228274 A,B	22-08-90
		IT 1241396 B	10-01-94
		JP 2229537 A	12-09-90
		US 5259963 A	09-11-93
EP 19173 A	26-11-80	DE 2918826 A	27-11-80
		CA 1141251 A	15-02-83
		JP 1712205 C	11-11-92
		JP 2033760 B	30-07-90
		JP 55152798 A	28-11-80
		US 4280919 A	28-07-81

フロントページの続き

- (72)発明者 ベルント ブルクハルト
ドイツ連邦共和国 D-67112 ムターシ
ユタット ルーフハイマー シュトラーセ
10
- (72)発明者 マーティン アウス デム カーメン
ドイツ連邦共和国 D-67071 ルートヴ
イッヒスハーフェン ザールブルガー シ
ュトラーセ 29
- (72)発明者 ウルリッヒ カルツァ
ドイツ連邦共和国 D-69151 ネッカー
ゲミュント イム プリュール 20
- (72)発明者 クラウス テーガー
ドイツ連邦共和国 D-67251 フライン
スハイム マルシグニーシュトラーセ 24